

明 細 書

スラッシュ成形用樹脂粉末組成物及び成形品

技術分野

- [0001] 本発明は、インスツルメントパネル、ドアトリム等の自動車内装部品の成形用素材として適する、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末を主体とする、スラッシュ成形用の樹脂粉末組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来は、インスツルメントパネル、ドアトリム等の自動車内装部品の表皮材として、塩化ビニル系樹脂粉末スラッシュ成形品が用いられる場合が多かった。

塩化ビニル系材料は、使用環境によっては長期間使用されると中に含まれる可塑剤が表面に移行し、ソフト感が損なわれる。また廃車後焼却処理をする際、焼却温度によっては塩化水素ガスが発生し、焼却炉が腐食する場合がある。

- [0003] これらの問題を解決するために、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末を主体とする粉末スラッシュ成形材料の開発が進められている。粉末スラッシュ成形法は、200〜300℃に加熱した金型内に粉末を充填し、回転させて金型内面に粉末を溶着させ、未溶着粉末は金型から排出させ、回収することにより表皮材を成形する方法である。

- [0004] しかしながら、スラッシュ成形用の熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末は、放置すると経時的にブロッキングを起こし、粉体流動性が悪くなる。これらの現象を改良するために、粉体流動性向上剤として、マレイミド共重合体微粒子粉末、160℃以下で熱溶融しない熱可塑性樹脂粉末を添加する等の試みがなされている(例えば特許文献1、特許文献2参照)。

- [0005] 特許文献1:特開平10-77403号公報

特許文献2:特開2000-17033号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、上記粉体流動性向上剤は、金型汚れを起こし、それに伴い離型抵抗が大きくなり、また得られた表皮表面の光沢が上昇、若しくは変化し外観が悪化するという

問題点がある。

本発明の課題は、金型汚れを起こさない粉体流動性向上剤を見出すことにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は鋭意研究した結果、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末組成物に、架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末を添加すれば、金型汚れを起こさずブロッキングも防止できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち本発明は、

熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)を主体とし、ビニル基を1個有するモノマー(a01)とビニル基を2個以上有するモノマー(a02)との共重合体からなり架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)を含有するスラッシュ成形用樹脂粉末組成物(第1発明)；

熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)を主体とし、ビニル基を1個有するモノマー(a01)とビニル基を1個以上及びビニル基以外の官能基を1個以上有するモノマー(a03)との共重合体からなり架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(E)を含有するスラッシュ成形用樹脂粉末組成物(第2発明)；

及び該樹脂粉末組成物からなるウレタン樹脂成形品である。

発明の効果

[0009] 架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末が配合された本発明の樹脂粉末組成物は、粉体流動性が良好であり、貯蔵安定性に優れ、スラッシュ成形に使用すると、成形時の組成物の熔融性を損なうことなく金型汚れを防ぐことができ、連続で成形した際の成形性の悪化および成形表皮の品質低下を回避することができるという効果を奏する。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下に本発明の第1発明について説明する。

本発明で用いる架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)の樹脂(a0)は、必須構成成分として、ビニル基を1個有するモノマー(a01)と、上記(a01)と共重合可能なビニル基を2個以上有するモノマー(a02)とからなる。本発明において、ビニル基を1個有するモノマー(a01)とは、分子内に炭素・炭素2重結合を1個有する

モノマーをいい、このようなモノマーを、2官能性ビニル系モノマーともいう。また、ビニル基を2個以上有するモノマー(a02)とは、分子内に炭素・炭素2重結合を2個以上有するモノマーをいうものとし、このようなモノマーを4官能性以上のビニル系モノマーともいう。なお、本発明(第1発明及び第2発明)において、官能性とは一つの化合物が高分子化合物を生成する際に示す潜在的な結合手の数をいうものとする。また、ビニル基とは広い意味でのビニル基であり炭素・炭素2重結合を1個有する基をいうものとする。この定義から明らかなように、例えば、ビニル基は、高分子化合物を生成する際に、潜在的な結合手を2本有するから、2官能性である。

[0011] ビニル基を1個有するモノマー(a01)(2官能性ビニル系モノマー)の具体例としては、

(a)ビニル系炭化水素

(a1)脂肪族ビニル系炭化水素:エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、前記以外の α -オレフィン等

(a2)脂環式ビニル系炭化水素:シクロヘキセン、ピネン等

(a3)芳香族ビニル系炭化水素:スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ビニルナフタレン等。

[0012] (b)カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩

(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル、桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニル系モノマー;並びに、これらのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アミン塩もしくはアンモニウム塩等。

[0013] (c)スルホン基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル化物及びこれらの塩

ビニルスルホン酸(塩)、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、メチルビニルスルフォネート、スチレンスルホン酸(塩)、 α -メチルスチレンスルホン酸(塩)、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸(塩)、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)、アルキル(炭素数3-18)アリルスルホコハク酸(塩)、ポリ($n=2-30$)オキシアルキレン(エチレン、プロピレン、ブチレン:単独、ランダム、ブロックでもよい)モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル化物(塩)[ポリ($n=5-15$)オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル化物(塩)等]、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル(塩)等。[上記における塩としては、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アミン塩もしくはアンモニウム塩等が挙げられる。]

[0014] (d) 燐酸基含有ビニル系モノマー

(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル燐酸モノエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート;(メタ)アクリル酸アルキルホスホン酸類、例えば、2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸(塩)等。

[0015] (e) ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー

ヒドロキシスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル、等。

[0016] (f) 含窒素ビニル系モノマー

(f1) アミノ基含有ビニル系モノマー: アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 t -ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアミン、モル

ホリノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N, N-ジメチルアミノスチレン、メチル α -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール、これらの塩等

(f2)アミド基含有ビニル系モノマー:(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、桂皮酸アミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチルN-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等

(f3)ニトリル基含有ビニル系モノマー:(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレン等

(f4)4級アンモニウムカチオン基含有ビニル系モノマー:ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジアリルアミン等の3級アミン基含有ビニル系モノマーの4級化物(メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)等

(f5)ニトロ基含有ビニル系モノマー:ニトロスチレン等。

[0017] (g)エポキシ基含有ビニル系モノマー

グルシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキサイド等。

[0018] (h)ハロゲン元素含有ビニル系モノマー

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロルスチレン、ブロムスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロブレン等。

[0019] (i)ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン類

酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソプロペニルアセテート、メチル4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテ

ル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル2-メトキシエチルエーテル、ビニル2-ブトキシエチルエーテル、3, 4-ジヒドロ1, 2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、ビニル2-エチルメルカプトエチルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルフェニルケトン、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルホン、ジアルキルフマレート(2個のアルキル基は、炭素数2-8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ジアルキルマレエート(2個のアルキル基は、炭素数2-8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)等。

[0020] (j) アルキル(メタ)アクリレート

炭素数1-50のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート等。

[0021] (k) ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系モノマー

ポリエチレングリコール(分子量300)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量500)モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド10モル付加物(メタ)アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキサイド30モル付加物(メタ)アクリレート等。

[0022] (l) その他のビニル系モノマー

アセトキシスチレン、フェノキシスチレン、エチル α -エトキシアクリレート、イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、シアノアクリレート、m-イソプロペニル α , α -ジメチルメチルベンジルイソシアネート等

これらの中で、ウレタン樹脂との相溶性の観点から、(j)アルキル(メタ)アクリレート、(a3)芳香族ビニル系炭化水素が好ましく、特にメチルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレンが好ましい。

これらのモノマーは、単独又は2種以上の組み合わせで用いることができる。

[0023] また、上記ビニル基を1個有するモノマー(a01)(上記ビニルモノマー)と共重合可

能なビニル基を2個以上有するモノマー(a02)(4官能性以上のビニル系モノマー)としては、以下のものが挙げられる。

(a)ビニル系炭化水素

(a1)脂肪族ビニル系炭化水素:ブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン等、

(a2)脂環式ビニル系炭化水素:(ジ)シクロペンタジエン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビスシクロヘプテン等、

(a3)芳香族ビニル系炭化水素:ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルケトン、トリビニルベンゼン等。

(b)含窒素ビニル系モノマー

N, N'-メチレン-ビス(メタ)アクリルアミド、ジアリルアミン、及びジアリルアミンの4級化物(メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)等。

(c)ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン類

ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、ジアリルマレエート、ビニルメタクリレート、メトキシブタジエン、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン、ジビニルスルフォキサイド、ポリ(メタ)アリロキシアルカン類[ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等]等。

(d)多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等。

これらの中で、ウレタン樹脂との相溶性の観点から、(d)多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類が好ましく、特にエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。

これらは単独又は2種以上の組み合わせで用いる。

上記(a01)と上記(a02)との組み合わせとしては、アルキル(メタ)アクリレートと多

価アルコールのポリ(メタ)アクリレートとの組み合わせが好ましい。

[0024] 上記ビニル基を1個有するモノマー(a01)(2官能性ビニル系モノマー)とビニル基を2個以上有するモノマー(a02)(4官能性以上のビニル系モノマー)との合計重量に対する上記(a02)の重量比率(%)は、金型汚染性の観点から、好ましくは1%以上、より好ましくは2%以上、さらに好ましくは3%以上、最も好ましくは4%以上であり、溶融性の観点から、好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下、最も好ましくは10%以下である。

[0025] 以下に本発明の第2発明について説明する。

本発明で用いる架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(E)の樹脂(e0)は、必須構成成分として、上記ビニル基を1個有するモノマー(a01)、上記(a01)と共重合可能な、ビニル基を1個以上及びビニル基以外の官能基を1個以上有するモノマー(a03)、及び、必要により架橋剤成分(a04)からなる。

本発明において、ビニル基を1個以上及びビニル基以外の官能基を1個以上有するモノマー(a03)とは、分子内に炭素・炭素2重結合を1個以上有し、かつビニル基以外の官能基を1個以上有するモノマーをいう。

[0026] ビニル基以外の官能基とは、例えば、活性水素を有する官能基[水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、メルカプト基等]、活性水素を有しない官能基[エポキシ基等]が挙げられる。

[0027] ビニル基を1個以上及びビニル基以外の官能基を1個以上有するモノマー(a03)の具体例としては、

(1)ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー

ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー(e)として例示したモノマー等。

[0028] (2)カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩

カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩(b)として例示したモノマー等。

[0029] (3)アミノ基含有ビニル系モノマー:アミノエチル(メタ)アクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアミン、クロチルアミン、アミノスチレン、ビニルイミダゾール、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール、これらの塩

等。

[0030] (4)アミド基含有ビニル系モノマー：(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、桂皮酸アミド、メタクリルホルムアミド等。

[0031] (5)エポキシ基含有ビニル系モノマー

エポキシ基含有ビニル系モノマー(g)として例示したモノマー等。

[0032] これらの中で、ウレタン樹脂との相溶性の観点から、ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有ビニル系モノマー、アミノ基含有ビニル系モノマーが好ましく、特にヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸が好ましい。これらのモノマーは、単独又は2種以上の組み合わせで用いることができる。

[0033] 架橋剤成分(a04)としては、活性水素との反応性を有する基を2個以上有する化合物であれば、特に限定はないが、例えば有機ポリイソシアネート(a041)、ポリエポキシド(a042)、ポリカルボン酸(a043)が挙げられる。これらの中で好ましいものは有機ポリイソシアネート(a041)である。

[0034] 上記有機ポリイソシアネート(a041)としては、従来からポリウレタン製造に使用されているものを用いることができる。有機ポリイソシアネート(a041)には、2〜5個またはそれ以上(好ましくは2個)のイソシアネート基(NCO基)を有する、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2〜18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4〜15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8〜15の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよび炭素数6〜20の芳香族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートの変性体(カーボジイミド変性体、ウレタン変性体、ウレトジオン変性体、イソシアヌレート変性体など)並びにこれらの2種以上の混合物が含まれる。

[0035] 炭素数2〜18の脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート、例えばエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネートおよび2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート; トリイソシアネート、例えば1, 6-11

ーウンデカントリイソシアネートなどが挙げられる。

- [0036] 炭素数4〜15の脂環式ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキシレン-1, 2-ジカルボキシレートおよび2, 5-または2, 6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。
- [0037] 炭素数8〜15の芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネートおよび α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。
- [0038] 炭素数6〜20の芳香族ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート、例えば1, 3-および/または1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)、4, 4'-および/または2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンおよび1, 5-ナフチレンジイソシアネート;および3官能以上のポリイソシアネート(トリイソシアネートなど)、例えばポリフェニルメタンポリイソシアネート(クルードMDI)が挙げられる。
- [0039] これらのうちで好ましいのは有機ジイソシアネートである。また、耐光性の観点から好ましいのは非芳香族(脂肪族、脂環式および芳香脂肪族)ポリイソシアネート、とくに脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートおよびこれらの併用である。最も好ましいのは、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添MDIおよびイソホロンジイソシアネートである。
- [0040] 上記ポリエポキシド(a042)としては、脂肪族、脂環族、複素環あるいは芳香族のいずれであってよい。
- [0041] 芳香族のポリエポキシドとしては、例えば、多価フェノールのグリシジルエーテル体が挙げられ、例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジ

ルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1, 5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、ビスフェノールA2モルとエピクロロヒドリン3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキザール、グルタルアルデヒド、またはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体が挙げられる。

さらに、本発明において前記芳香族のポリエポキシドとして、例えば、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記2反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン(プレ)ポリマーおよびビスフェノールAのアルキレンオキシド(エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド)付加物のジグリシジルエーテル体も含む。

[0042] 複素環のポリエポキシドとしては、例えば、トリスグリシジルメラミンが挙げられる。

[0043] 脂環族のポリエポキシドとしては、例えば、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサノールボキシレート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、およびビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ブチルアミンが挙げられる。また、脂環族のポリエポキシドとしては、前記芳香族ポリエポキシド化合物の核水添化物も含む。

[0044] 脂肪族のポリエポキシドとしては、例えば、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、およびグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。

多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、例えば、エチレングリ

コールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリールテトラグリシジルエーテル、およびソルビトールポリグリシジルエーテルが挙げられる。

多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、例えば、ジグリシジルアジペートが挙げられる。

グリシジル脂肪族アミンとしては、例えば、N, N, N', N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。

また、本発明において脂肪族としては、グリシジル(メタ)アクリレートの(共)重合体も含む。

[0045] これらのうち、好ましいのは脂肪族および脂環族ポリエポキシドである。

[0046] ポリカルボン酸(043)としては、従来ポリエステル樹脂合成に用いられているものを使用でき、例えば、炭素数4〜15の脂肪族ジカルボン酸[コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など]、炭素数8〜12の芳香族ジカルボン酸[テレフタル酸、イソフタル酸など]、トリカルボン酸[トリメリット酸]、これらのエステル形成性誘導体[酸無水物、低級アルキルエステル(ジメチルエステル、ジエチルエステルなど)]、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0047] これらのうち好ましいのは脂肪族ジカルボン酸である。

[0048] 上記(a01)、上記(a03)及び上記(a04)の組み合わせとしては、アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー、有機ポリイソシアネートの組合せが好ましく、特にメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネートの組み合わせが好ましい。

[0049] 上記ビニル基を1個有するモノマー(a01)と上記ビニル基を1個以上及びビニル基以外の官能基を1個以上有するモノマー(a03)と上記架橋剤成分(a04)の重量比率(%)は、ウレタン樹脂との相溶性の観点から、50〜98:2〜50:0〜5が好ましく、より好ましくは65〜95:4〜35:0.1〜2である。

[0050] 以下、本発明の第1発明及び第2発明に共通な事項について説明する。

架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)又は架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(E)は、1種を単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

上記(A)又は(E)の配合割合としては、樹脂粉末組成物の流動性(粉流れ性)およびブロッキングの観点から、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)に対して、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは0.6重量%以上であり、金型汚れの観点から好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1.5重量%以下である。

[0051] 上記(A)又は(E)の体積平均粒径としては、樹脂粉末組成物の流動性(粉流れ性)の観点から、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。

上記(A)又は(E)の形状は特に問われないが、成形時の材料の流れ性の面から、球形又はそれに近いことが望ましい。

[0052] 上記(A)又は(E)の、温度 200°C 、 21.6kg 荷重のメルトインデックスは、耐熱性、ブロッキング性の観点から、好ましくは10以下、さらに好ましくは5以下である。メルトインデックスは、例えば、テスター産業(株)製メルトインデクサーで測定することができる。メルトインデクサーは、一定作動する押出し型プラストメーターであって、JIS K7210-1976「熱可塑性プラスチックの流れ試験方法」またはASTM D1238-82「FLOW RATES OF THERMOPLASTICS BY EXTRUSION PLASTMETER」に規定されているものである。

[0053] 上記(A)の製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1)懸濁重合等によりビニル基を1個有するモノマー(a01)とビニル基を2個以上有するモノマー(a02)との共重合体の微粉末を得る方法。

(2)塊状重合で上記(A)の樹脂(a0)を得た後、粉碎することで上記(A)を得る方法。

。

上記のうち、(1)の方法が好ましい。

[0054] 架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(E)の樹脂(e0)の製造方法としては、例えば以下の2通りの方法が挙げられる。

(1)まず、ビニル基を1個以上及びビニル基以外の官能基を1個以上有するモノマー

(a03)の活性水素部分と架橋剤成分(a04)を反応させる。しかるのち、該反応生成物とビニル基を1個有するモノマー(a01)を加えて重合させて、上記(e0)を得る方法。

(2) 上記(a01)及び上記(a03)の共重合体を得る。しかるのち、必要により該共重合体に上記(a04)を加えて、架橋反応を行わせて、上記(e0)を得る方法。

上記のうち、(1)の方法が好ましい。

[0055] 上記(a03)中の活性水素と架橋剤成分(a04)との反応温度、および上記(a01)及び上記(a03)、必要により上記(a04)からなる重合体中の活性水素と上記(a04)との反応温度は、好ましくは50〜130℃、より好ましくは80〜110℃である。

[0056] 上記製造方法においては、必要に応じて溶剤および触媒を使用できる。該溶剤の具体例としては、ケトン系溶剤[MEK、MIBK等]、エステル系溶剤[酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等]、芳香族系溶剤[トルエン、キシレン等]、ニトリル系溶剤[アセトニトリル等]、エーテル系溶剤[テトラヒドロフラン、石油エーテル、ジエチルエーテル等]、その他溶剤[DMF等]が挙げられる。

[0057] 上記(a01)と上記(a03)および必要に応じて用いられる上記(a04)との反応は、好ましくは反応温度は30℃〜120℃、より好ましくは40〜90℃である。必要に応じ溶剤および重合開始剤、連鎖移動剤を使用することができる。該溶剤としては例えば前述の溶剤を使用できる。該重合開始剤は公知の開始剤を使用でき例えばアゾ化合物、過酸化物が挙げられる。連鎖移動剤としてはラウリルメルカプタンなど公知の物が使用できる。

[0058] 架橋構造を有するビニル系共重合体の樹脂(e0)からなるビニル系共重合体微粒子粉末(E)の製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1) ビニル基を1個以上及びビニル基以外の官能基を1個以上有するモノマー(a03)の活性水素部分と架橋剤成分(a04)との反応生成物と、ビニル基を1個有するモノマー(a01)とを懸濁重合等の方法で重合させて、上記(e0)の微粒子粉末を得る方法。

(2) 懸濁重合等により上記(a01)および上記(a03)を重合させ、微粒子粉末の重合体を得る。その後、必要により該重合体に上記(a04)を加えて、架橋反応を行わせ、

微粒子粉末(E)を得る方法。

(3)塊状重合で上記(e0)を得た後、粉碎することで微粒子粉末(E)を得る方法。

上記のうち、(1)、(2)の方法が好ましい。

[0059] 粉体流動性向上剤として、上記(A)と異なる微粉末(A')を上記(A)と併用することもできる。また、上記(A')は上記(E)と併用することもできる。上記(A')としては、体積平均粒径0.1〜100 μ mの微粉末であって、例えば、無機系微粉末として、シリカ微粉末(体積平均粒径0.1〜20 μ m)、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等のカルシウム系微粉末、炭酸バリウム、硫酸バリウム等のバリウム系微粉末、ケイ酸マグネシウム、酸化マグネシウム等のマグネシウム系微粉末、あるいはタルク、クレー等の鉱物系微粉末、有機系微粉末としては、セルロース系微粉末、ポリエステル系微粉末、ポリアミド系微粉末、非架橋型のポリビニルアルコール系微粉末、非架橋型のオレフィン系微粉末、非架橋型のアクリル系微粉末を挙げることが出来る。これらの中で、貯蔵安定性の観点から、無機系微粉末が好ましく、さらにシリカ微粉末が好ましい。上記(A')は上記(A)又は(E)の重量に対して、好ましくは0〜100重量%、さらに好ましくは10〜70重量%使用することができる。

[0060] 本発明に使用される熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)は、体積平均粒径が好ましくは10〜500 μ m、さらに好ましくは70〜300 μ mの範囲にあり、200〜300℃で熔融可能であるウレタン樹脂粉末である。

上記(B)の製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1)水および分散安定剤存在下で、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとブロックされた鎖伸長剤(例えばケチミン化合物)とを反応させる方法。具体的には、例えば、特開平8-120041号公報等に記載された方法を使用することができる。

(2)ウレタン結合およびウレア結合の組成を有したウレタンプレポリマーを、該ウレタンプレポリマーが溶解しない有機溶剤および分散安定剤存在下で、鎖伸長剤(例えばジアミンおよび/またはグリコール)とを反応させる方法。具体的には、例えば、特開平4-202331号公報等に記載された方法を使用することができる。

(3)ジイソシアネート、高分子グリコール、必要に応じて鎖伸長剤(低分子グリコール、低分子ジアミン)を反応させることで熱可塑性ポリウレタン系樹脂の塊状物を得、つ

いで粉末化(例えば冷凍粉碎、溶融状態下に細孔を通し切断する方法)する方法。

[0061] また、本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物には、必要に応じて、上記の成分(A)、成分(B)、成分(E)以外に、本発明に特有の効果である金型汚れを起こさずブロッキング防止を行える範囲で、添加助剤(D)が添加される。上記(D)としては、公知慣用の顔料、無機充填剤、可塑剤、離型剤、有機充填剤、分散剤、紫外線吸収剤(光安定剤)、酸化防止剤等が添加出来る。上記(D)の添加量の合計は、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)の重量に対して、好ましくは0〜60重量%、さらに好ましくは10〜50重量%である。

[0062] 本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物を混合する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1) 熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)、架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)及び、必要に応じて添加される添加助剤(D)をドライブレンドする方法。

(2) 必要に応じて添加される添加剤(D)存在下で熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)を製造し、その後架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)をドライブレンドする方法。

(3) 必要に応じて顔料存在下で熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)を製造し、得られた上記(B)、上記(A)及び、必要に応じて、顔料以外の、添加される添加助剤(D)をドライブレンドする方法。

このうち(1)の方法が好ましい。

[0063] 架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(E)についても、上記(A)と同様にスラッシュ成形用樹脂粉末組成物を得ることができる。このうち(1)、(2)の方法が好ましい。

[0064] 上記混合に使用する混合装置としては、公知の粉体混合装置を使用でき、容器回転型混合機、固定容器型混合機、流体運動型混合機のいずれも使用できる。例えば固定容器型混合機としては高速流動型混合機、複軸パドル型混合機、高速剪断混合装置(ヘンシェルミキサー等)、低速混合装置(プラネタリーミキサー)、円錐型スクリュ混合機(ナウターミキサー(登録商標))を使ってドライブレンドする方法が良く知られている。これらの方法の中で、複軸パドル型混合機、低速混合装置(プラネタリ

ーミキサー)、および円錐型スクリー混合機(ナウターミキサー(登録商標))を使用するのが好ましい。

- [0065] 本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物をスラッシュ成形法で成形するには、例えば、本発明の粉末組成物が入ったボックスと加熱した金型を共に振動回転させ、パウダーを型内で熔融流動させた後、冷却後、固化させ、表皮を製造する方法で好適に実施することができる。上記金型温度は好ましくは200〜300℃、さらに好ましくは210〜280℃である。架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)又は(E)は、この温度範囲では熔融しない。

- [0066] 本発明の成形用材料で成形された表皮の厚さは、0.5〜1.5mmが好ましい。該表皮は自動車内装材、例えばインストルメントパネル、ドアトリム等の表皮に好適に使用される。成形表皮は、表面を発泡型に接するようにセットし、ウレタンフォームを流し、裏面に5〜15mmの発泡層を形成させて使用することが好ましい。

実施例

- [0067] 以下、製造例、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定される物ではない。

尚、例中特に断りのない限り、部は全て重量部を表すものとする。

- [0068] <メルトインデックスの測定方法>

架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)又は(E)のメルトインデックスの測定は、テスター産業株式会社製メルトインデクサーで行った。測定条件は下記に記した通りである。

試験温度:200℃

試験荷重:21.6kg

試験サンプル量:4g

<体積平均粒径の測定方法>

体積平均粒子径の測定は、日機装株式会社製、マイクロトラックHRA9320-X100にて行った。体積平均粒子径は、D50測定値の2回の測定値の平均値である。

- [0069] 製造例1

<着色熱可塑性ウレタン樹脂粉末(B-1)の製造>

プレポリマー溶液の製造

温度計、攪拌機及び窒素吹込み管を備えた反応容器に、数平均分子量(以下Mnと記す。)が1000のポリブチレンアジペート(575部)、Mnが900のポリヘキサメチレンインフタレート(383部)、1-オクタノール(16.8部)を仕込み、窒素置換した後、攪拌しながら110℃に加熱して熔融させ、60℃まで冷却した。続いて、ヘキサメチレンジイソシアネート(242部)を投入し、85℃で6時間反応させた。次いで、60℃に冷却した後、テトラヒドロフラン(217部)、安定剤(2.5部)[チバスペシヤリティーケミカルズ(株)社製 イルガノックス1010]及び酸化チタン(15.3部)[タイペークR-820 石原産業(株)製]を加え、均一に混合してプレポリマー溶液を得た。得られたプレポリマー溶液のNCO含量は、2.2%であった。

[0070] ジアミンのMEKケチミン化物の製造

ヘキサメチレンジアミンと過剰のMEK(メチルエチルケトン;ジアミンに対して4倍モル量)を80℃で24時間還流させながら生成水を系外に除去した。その後減圧にて未反応のMEKを除去してMEKケチミン化物を得た。

[0071] 熱可塑性ウレタン樹脂粉末の製造

反応容器に、上記で得たプレポリマー溶液(100部)とMEKケチミン化合物(5.6部)を投入し、そこに分散剤(三洋化成工業(株)製サンスパールPS-8(1.3部))を溶解した水溶液340部を加え、ヤマト科学(株)製ウルトラディスパーサーを用いて9000rpmの回転数で1分間混合した。この混合物を温度計、攪拌機及び窒素吹込み管を備えた反応容器に移し、窒素置換した後、攪拌しながら50℃で10時間反応させた。反応終了後、濾別及び乾燥を行い、熱可塑性ウレタン樹脂粉末(B-1)を製造した。上記(B-1)のMnは2.5万、体積平均粒径は151 μ mであった。

[0072] 製造例2

<ビニル系共重合体微粒子粉末(E-1)の製造>

温度計、攪拌機およびジムロート冷却器を備えた4つ口フラスコに0.5重量%のポリビニルアルコール(ケン価度88%)水溶液300部を仕込んだ。次いで、メチルメタクリレート(90部)と2-ヒドロキシエチルメタクリレート(10部)をメチルエチルケトン(20部)に仕込んだ。次に反応器内を窒素ガスで置換しながら、攪拌下に65℃で4時間

重合させた後、室温まで冷却し生成した重合物をメタノール中に投入して、重合物を析出させた。これを濾別し真空乾燥して白色の粉体(E-1-0)を得た。該粉体50部をプラネタリーミキサーに仕込み、次いでヘキサメチレンジイソシアネート(0.3部)を仕込み80℃で5時間反応させ、微粒子粉末(E-1)を得た。微粒子粉末の平均粒子径は4 μ m、数平均分子量は7000であった。

[0073] 製造例3

<ビニル系共重合体微粒子粉末(E-2)の製造>

温度計、攪拌機およびジムロート冷却器を備えた4つ口フラスコに2-ヒドロキシエチルアクリレート(10部)、ヘキサメチレンジイソシアネート(0.5部)およびメチルエチルケトン(20部)を仕込み80℃で5時間反応させ反応物(E-2-0)を得た。温度計、攪拌機およびジムロート冷却器を備えた別の4つ口フラスコに0.5重量%のポリビニルアルコール(ケン価度88%)水溶液(300部)を仕込んだ。次いでメチルメタクリレート(90部)と反応物(E-2-0)(30部)を仕込んだ。次に反応器内を窒素ガスで置換しながら攪拌下に65℃で4時間重合させた後、室温まで冷却し生成した重合物を取り出しメタノール中に投入して重合物を析出させた。これを濾別し真空乾燥して微粒子粉末(E-2)を得た。微粒子粉末(E-2)の平均粒径は5 μ m、数平均分子量は10,000であった。

[0074] 製造例4

<ビニル系共重合体微粒子粉末(E-3)の製造>

製造例2の上記(E-1)の製造法と同様にして得られた白色の粉体(E-1-0)50部をプラネタリーミキサーに仕込み、次いでヘキサメチレンジイソシアネート0.15部、イソホロンジイソシアネート0.15部を仕込み、80℃で5時間反応させ、微粒子粉末(E-3)を得た。微粒子粉末の平均粒子径は3 μ m、数平均分子量は8000であった。

[0075] 実施例1

100Lのナウタミキサー内に上記(B-1)100部、ポリエチレングリコールジ安息香酸エステル[三洋化成工業(株)社製;サンフィックスEB300]20部を投入し70℃で3時間混合した。次いで変性ジメチルポリシロキサン[信越化学工業(株)製;KF96]0.1部を投入し1時間混合した後室温まで冷却した。冷却後、メチルメタクリレート・エチレ

ングリコールジメタクリレート共重合体微粒子粉末[共重合比95:5(重量比)、体積平均粒径 $20\mu\text{m}$ 、ガンツ化成(株)ガンツパールPM-030](A-1)を1部投入混合スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S1)を得た。上記(A-1)のメルトインデックスは0であった。上記(S1)の体積平均粒径は $152\mu\text{m}$ であった。

[0076] 実施例2

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、ガンツパールPM-030(0.3部)とシリカ粉末(富士デヴィソン化学製;サイロブロックS200、体積平均粒径 $2\mu\text{m}$)0.2部の混合物を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S2)を得た。上記(S2)の体積平均粒径は $140\mu\text{m}$ であった。

[0077] 実施例3

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、メチルメタクリレート・エチレングリコールジメタクリレート共重合体微粒子粉末[共重合比90:10(重量比)、体積平均粒径 $19\mu\text{m}$](A-2)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S3)を得た。上記(A-2)の温度 200°C 、 21.6kg 荷重のメルトインデックスは0であった。上記(S3)の体積平均粒径は $152\mu\text{m}$ であった。

[0078] 実施例4

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、架橋スチレン・アクリル共重合体微粒子粉末(日本ペイント社製;マイクロジェルMG-251、体積平均粒径 $2\mu\text{m}$)(A-3)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S4)を得た。上記(S4)の体積平均粒径は $150\mu\text{m}$ であった。

[0079] 実施例5

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、微粒子粉末(E-1)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S5)を得た。上記(S5)の体積平均粒径は $151\mu\text{m}$ であった。

[0080] 実施例6

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、微粒子粉末(E-2)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S6)を得た。上記(S6)の体積平均粒径は $151\mu\text{m}$ であった。

[0081] 実施例7

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、微粒子粉末(E-3)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S7)を得た。上記(S7)の体積平均粒径は150 μm であった。

[0082] 比較例1

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、ウレタン樹脂粉末(A-1') (体積平均粒子径5 μm 、融点230°C)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S1')を得た。上記(S1')の体積平均粒径は152 μm であった。

[0083] 比較例2

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりにN-シクロヘキシルマレイミド重合体粒子(A-2')[日本油脂(株)社製;ノフレックスMP-200]1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S2')を得た。上記(S2')の体積平均粒径は153 μm であった。

[0084] 比較例3

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりにスチレン樹脂粉末(A-3') (平均粒径1 μm 、融点200°C)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S3')を得た。上記(S3')の体積平均粒径は152 μm であった。

[0085] 比較例4

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、非架橋メチルメタクリレート重合体微粒子粉末(A-4') (体積平均粒径15 μm)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S4')を得た。上記(S4')の体積平均粒径は153 μm であった。

[0086] 比較例5

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、ポリアミド樹脂微粒子粉末(A-5') (体積平均粒径3 μm)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S5')を得た。上記(S5')の体積平均粒径は152 μm

であった。

[0087] 比較例6

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、シリコン樹脂微粒子粉末(A-6') (体積平均粒径 $5\mu\text{m}$) 1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S6')を得た。上記(S6')の体積平均粒径は $153\mu\text{m}$ であった。

[0088] 比較例7

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、ポリオレフィン樹脂微粒子粉末(A-7') (体積平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、融点 105°C) 1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S7')を得た。上記(S7')の体積平均粒径は $153\mu\text{m}$ であった。

[0089] 比較例8

実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部の代わりに、エポキシ樹脂微粒子粉末(A-8') (体積平均粒子径 $1\mu\text{m}$) 1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S8')を得た。上記(S8')の体積平均粒径は $153\mu\text{m}$ であった。

[0090] 比較例9

水添ブロック共重合体(商標:ダイナロン1320P、JSR社製)100部、芳香族モノマー共重合体(商標:Endex155、EASTMAN CHEMICAL社製)100部、ポリエチレンワックス(商標:A-C753、アライド・シグナル社製)50部、酸化防止剤(商標:HP2215、チバスペシヤリティーケミカルズ社製)0.5部を二軸押出機で混練し、パーヘキサ25B(日本油脂社製)0.25部、NKエステル(エステル系架橋助剤、新中村化学社製)0.75部を加えて、動的架橋処理した。得られたペレットを冷凍粉碎して、熱可塑性エラストマー組成物粉末を得た。次に得られた粉末100部と、実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)1部をヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドをおこない、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S9')を得た。上記(S9')の体積平均粒径は $160\mu\text{m}$ であった。

[0091] 比較例10

100Lナウターミキサーに、アクリレート系樹脂(体積平均粒子径 $178\mu\text{m}$ 、ブチルアクリレート含量73%、ゲル分率88%)100重量部、フェノール系酸化防止剤1.5部、紫外線吸収剤0.5部、エポキシ系可塑剤4部を投入、次いで 25°C における粘度が2600cpsのアジピン酸系ポリエステル可塑剤25部を添加し、 50°C で3時間混合した。冷却後、実施例1の共重合体微粒子粉末(A-1)を1部投入混合しスラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S10')を得た。上記(S10')の体積平均粒径は $180\mu\text{m}$ であった。

[0092] 実施例1〜7のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S1)〜(S7)、及び比較例1〜10のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S1')〜(S10')を使用して、下記に示す方法で安息角(粉体流動性)、ブロッキング率(貯蔵安定性)、表皮グロス、金型汚れ性、及び溶融性を測定し、結果を表1及び表2に示した。

[0093] [表1]

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
粉末組成物	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
安息角 ($^{\circ}$)	33	30	32	33	32	30	31
貯蔵安定性 (%)	35	25	35	30	35	30	30
溶融性	○	○	○	○	○	○	○
表皮グロス	1.3	1.4	1.2	1.4	1.3	1.2	1.3
金型汚染性	○	○	○	○	○	○	○

[0094] [表2]

	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
粉末組成物	S1'	S2'	S3'	S4'	S5'	S6'	S7'	S8'	S9'	S10'
安息角 (°)	38	33	32	33	38	32	37	40	46	36
貯蔵安定性 (%)	45	30	50	45	25	50	45	50	45	45
熔融性	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△
表皮グロス	1.3	1.7	1.8	1.7	2.0	2.1	2.0	1.7	1.8	1.8
金型汚染性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△

[0095] <評価方法>

・安息角(粉体流動性)

スラッシュ成形用樹脂粉末組成物の粉体流動性を評価するために、パウダーテスター(ホソカワミクロン(株)製PT-R型)にて安息角を測定した。測定は、温度 23 ± 0.5 ℃、湿度 $50 \pm 2\%$ に調節した温調室にて実施した。安息角の値が小さいほど、粉体流動性が良い。

[0096] ・ブロッキング率(貯蔵安定性)

スラッシュ成形用樹脂組成物50gをポリエチレン袋に詰め、 $10\text{cm} \times 7\text{cm} \times \text{約}1\text{cm}$ のサイズにヒートシーラーを用いて、パッキングした。その袋を、2枚の $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ のスリ板鋼板にて上下を挟み、上に1680gのおもりを載せた。それを50℃の恒温槽にいれ、3日間放置した。その後、袋を開封し、 $850\mu\text{m}$ の目開きの篩上にパウダーをおとし、軽く篩った後、篩上に残った凝集物の重さを測った。ブロッキング率は下記式にて算出した。

$$\text{ブロッキング率}(\%) = 100 \times \text{凝集物の重さ}(\text{g}) / 50\text{g}$$

[0097] ・熔融性、表皮グロス及び金型汚れ性

予め270℃に加熱されたしぼ模様が入ったNi電鍍型にスラッシュ成形用樹脂粉末組成物を充填し、10秒後余分な粉末樹脂を排出した。270℃で更に90秒加熱後、水冷して表皮(厚さ1mm)を作成した。

(1) 熔融性

得られた表皮の裏面の状態を目視確認した。

(評価基準)

○: 均一に溶融し光沢を有している。

△: 一部未溶融の粉があるが光沢を有している。

×: 裏面に光沢がない。

(2) 表皮グロス(光沢)

得られた表皮の表面について60° 表皮グロス(光沢)を測定した。表皮グロスの値が小さいほど、成形表皮の品質が良い。

(3) 金型汚れ性

成形を100回繰り返し、Ni電鍍型表面の変色状態を目視確認した。

(評価基準)

○: 変色なし

△: 変色あり

×: 著しく変色

産業上の利用可能性

[0098] 本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物から成形される表皮は、自動車内装材、例えばインストルメントパネル、ドアトリム等の表皮として好適に使用される。

請求の範囲

- [1] 熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)を主体とし、ビニル基を1個有するモノマー(a01)とビニル基を2個以上有するモノマー(a02)との共重合体からなり架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)を含有することを特徴とするスラッシュ成形用樹脂粉末組成物。
- [2] 前記ビニル系共重合体微粒子粉末(A)は、前記ビニル基を1個有するモノマー(a01)と前記ビニル基を2個以上有するモノマー(a02)との合計重量に対する前記(a02)の重量比率(%)が1%以上30%以下である請求項1記載の樹脂粉末組成物。
- [3] 前記ビニル系共重合体微粒子粉末(A)が、アルキル(メタ)アクリレートと多価アルコールのポリ(メタ)アクリレートとの共重合体である請求項1又は2記載の樹脂粉末組成物。
- [4] 前記ビニル系共重合体微粒子粉末(A)が、メチルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートとの共重合体である請求項3記載の樹脂粉末組成物。
- [5] 熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)を主体とし、ビニル基を1個有するモノマー(a01)とビニル基を1個以上及びビニル基以外の官能基を1個以上有するモノマー(a03)との共重合体からなり架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(E)を含有することを特徴とするスラッシュ成形用樹脂粉末組成物。
- [6] ビニル基以外の官能基が、水酸基、カルボキシ基及びアミノ基の少なくとも1種である請求項5記載の樹脂粉末組成物。
- [7] 前記ビニル系共重合体微粒子粉末(E)は、ビニル基以外の官能基をイソシアネート基を2個以上有する化合物で架橋した架橋構造を有する請求項5又は6記載の樹脂粉末組成物。
- [8] さらにシリカ微粉末を含有する請求項1〜7いずれか記載の樹脂粉末組成物。
- [9] 前記ビニル系共重合体微粒子粉末(A)又は前記ビニル系共重合体微粒子粉末(E)の体積平均粒径が、0.1 μ m以上100 μ m以下である請求項1〜8いずれか記載の樹脂粉末組成物。
- [10] 前記ビニル系共重合体微粒子粉末(A)又は前記ビニル系共重合体微粒子粉末(E)が、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)に対して0.1重量%以上5重量%以

下含有されてなる請求項1〜9いずれか記載の樹脂粉末組成物。

- [11] 前記熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)と、前記ビニル系共重合体微粒子粉末(A)又は前記ビニル系共重合体微粒子粉末(E)とが、必要に応じて添加される添加剤(D)と共に、ドライブレンドされてなる請求項1〜10いずれか記載の樹脂粉末組成物。
- [12] 請求項1〜11いずれか記載のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物からなるウレタン樹脂成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L75/04, B29C41/18, C08L33/12, 101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L1/00-101/16, B29C41/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 4-359045 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 December, 1992 (11.12.92), Claim 1; Par. Nos. [0014] to [0018], [0024], [0026] (Family: none)	1, 2, 9-12 8 3-7
X A	JP 2000-351850 A (Riken Vinyl Industry Co., Ltd.), 19 December, 2000 (19.12.00), Claims 1, 2; Par. No. [0051] & WO 2000/61682 A1 & EP 1203790 A1	12 1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2005 (02.06.05)Date of mailing of the international search report
21 June, 2005 (21.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004423

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-88210 A (Inoac Corp., Riken Technos Kabushiki Kaisha), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0047] to [0051] (Family: none)	12 1-11
X A	JP 6-306248 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 01 November, 1994 (01.11.94), Claims 1, 3; Par. Nos. [0033] to [0035], [0044] to [0058] (Family: none)	12 1-11
X A	JP 2-38453 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 07 February, 1990 (07.02.90), Claims 1, 2; page 3, upper right column, line 19 to lower left column, line 4; page 5, upper right column, line 5 to lower right column, line 9 (Family: none)	12 1-11
Y	JP 2003-213121 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claim 9 (Family: none)	8
A	JP 10-77403 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 24 March, 1998 (24.03.98), Claims 1, 2 (Family: none)	1-12
A	JP 2000-17033 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims 1 to 8 & DE 19927967 A1 & FR 2780731 A1 & US 6177508 B1	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004423

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

As a result of search, the "powdered resin composition for slush molding" set forth in claim 1 is disclosed in the documents cited in Box C and is not novel. The same or corresponding matter to be considered as "special technical features" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence is absent between a group of inventions of claims 1-4 and a group of inventions of claims 5-7. Further, the same or corresponding matter to be considered as "special technical features" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence is absent between portions of claims 8-12 referring to claims 1-4 and portions thereof referring to claims 5-7.

Thus, claims 1-12 do not satisfy the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L75/04, B29C41/18, C08L33/12, 101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L 1/00-101/16, B29C41/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 4-359045 A (旭化成工業株式会社) 1992. 12. 11, 請求項 1, [0014]-[0018], [0024], [0026] (ファミリーなし)	1, 2, 9-12 8 3-7
X A	JP 2000-351850 A (理研ビニル工業株式会社) 2000. 12. 19, 請求項 1, 2, [0051] & WO 2000/61682 A1 & EP 1203790 A1	12 1-11
X A	JP 2002-88210 A (株式会社イノアックコーポレーション、リケンテクス株式会社) 2002. 03. 27, 請求項 1-4, [0047]-[0051] (ファミリーなし)	12 1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 06. 2005

国際調査報告の発送日

21. 06. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉宗 亜弓

4 J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 6-306248 A (三洋化成工業株式会社) 1994.11.01, 請求項 1, 3, [0033]-[0035], [0044]-[0058] (ファミリーなし)	12 1-11
X A	JP 2-38453 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 1990.02.07, 特許請求の範囲 1, 2, 第3頁右上欄第19行-左下欄第4行, 第5頁右 上欄第5行-右下欄第9行 (ファミリーなし)	12 1-11
Y	JP 2003-213121 A (三ツ星ベルト株式会社) 2003.07.30, 請求項 9 (ファミリーなし)	8
A	JP 10-77403 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1998.03.24, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-17033 A (三洋化成工業株式会社) 2000.01.18, 請求項 1-8 & DE 19927967 A1 & FR 2780731 A1 US 6177508 B1	1-12

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

調査の結果、請求の範囲1に記載の「スラッシュ成形用樹脂粉末組成物」は、C欄に記載の文献に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。したがって、請求の範囲1-4と5-7との間にPCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。また、上記と同様に、請求の範囲8-12の、請求の範囲1-4を引用する部分と請求の範囲5-7を引用する部分との間にも、PCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。

したがって、請求の範囲1-12は、発明の単一性を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。